



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 44 46 339 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
D 01 F 1/02
D 01 D 1/02

⑳ Aktenzeichen: P 44 46 339.1-43
㉔ Anmeldetag: 23. 12. 94
㉕ Offenlegungstag: —
㉖ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 2. 5. 96

DE 44 46 339 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉗ Patentinhaber:
Bayer Faser GmbH, 41539 Dormagen, DE
㉘ Vertreter:
Drope, R., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 50767
Köln

㉙ Erfinder:
Reinehr, Ulrich, Dipl.-Chem. Dr., 41539 Dormagen,
DE; Türck, Günter, Dipl.-Chem. Dr., 51539 Dormagen,
DE; Sehm, Tilo, Dipl.-Ing., 40591 Düsseldorf, DE;
Anderheggen, Wolfgang, Dipl.-Ing., 41539
Dormagen, DE; Herbertz, Toni, 41540 Dormagen, DE;
Antolini, Gino, Dipl.-Chem. Dr., Sorisole, IT
㉚ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 42 22 772 A1

- ㉛ Verfahren zur Einstellung der Viskosität von hochkonzentrierten Elastanlösungen für das Trockenspinnen oder Naßspinnen von Elastanfasern und nach dem Verfahren erhältliche Elastanspinnlösung
- ㉜ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Einstellung der Viskosität von hochkonzentrierten Elastanlösungen durch Reaktion der Lösung mit sekundären aromatischen Aminen zur Erzeugung von Spinnlösungen für das Trocken- oder Naßspinnen von Elastanfasern.

DE 44 46 339 C 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Modifizierung bzw. Einstellung der Viskosität hochkonzentrierter Elastanlösungen zur Bereitstellung hochkonzentrierter, viskositätsstabiler Elastanspinnlösungen für einen Trocken- oder Naßspinnprozeß zur Herstellung von Elastanfasern und eine nach dem Verfahren erhältliche Elastanspinnlösung.

Unter Elastanlösungen versteht man Lösungen von Polyurethanen oder Polyurethanharnstoffen, die üblicherweise segmentiert mit Hart- und Weichsegmenten aufgebaut sind in geeigneten Lösungsmitteln wie Dimethylacetamid oder Dimethylformamid. Als Weichsegmente sind dabei gewöhnlich Polyester- oder Polyetherketten, je nach Anwendungsgebiet, in die Polyurethan(harnstoffe) eingebaut.

Während für den Trockenspinnprozeß Elastanlösungen im allgemeinen eine Feststoffkonzentration von bis zu 40 Gew.-% und mehr aufweisen können (vgl. z. B. Deutsche Offenlegungsschrift DE 42 22 772), liegt die entsprechende Konzentration für spinnfertige Lösungen beim Naßspinnen im Bereich von üblicherweise 20 bis 25 Gew.-% (vgl. F. Fourné, Chemiefasern/Textilindustrie 44/96, Jahrgang Juni 1994, Seite 394). Der Grund hierfür ist die unterschiedliche nötige Viskosität der Spinnlösung, die notwendig ist, um brauchbare Fadeneigenschaften zu erzielen. Für den Trockenspinnprozeß liegt die dynamische Viskosität einer etwa 30 gew.-%igen Elastomerspinnlösung mit einer Zusammensetzung entsprechend der obengenannten Offenlegungsschrift DE 42 22 772, Beispiel 4, bei 121 Pa·s bei 50°C. Eine derartig hochkonzentrierte und vergleichsweise hochviskose Elastanlösung ist für den Naßspinnprozeß normalerweise völlig ungeeignet. Setzt man eine solche Elastanlösung als Spinnlösung ein, so treten nach kurzer Anspinnphase ständig Fadenabriss im Fällbad im Bereich der Spindüse auf. Verwendet man hingegen eine etwa 22 gew.-%ige Elastanlösung der gleichen Zusammensetzung, die eine Spinnviskosität von ca. 34 Pa·s bei 50°C aufweist, so erhält man einen einwandfreien Spinnverlauf.

Eine wichtige Bedingung für den Erhalt einwandfreier Elastanfasern aus Elastanspinnlösungen ist die Langzeitkonstanz der Spinnlösung hinsichtlich ihrer Viskosität. Wie aus der US-Patentschrift 5 288 779 hervorgeht (vgl. Seite 1, Spalte 1, Zeile 22 bis 26), führen Schwankungen der Spinnviskosität zu einer ganzen Reihe von Nachteilen bei der Herstellung von Elastanfäden. So entstehen infolge unterschiedlicher Spannungen der Fäden Schwierigkeiten bei der Aufwicklung und Ungleichmäßigkeiten in verschiedenen anderen Fadeneigenschaften. All diese Nachteile werden vermieden, wenn man von viskositätsstabilen Spinnlösungen ausgeht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, hochkonzentrierte, viskositätsstabile Elastanspinnlösungen mit einem Elastangehalt von 30 Gew.-% und mehr und mit einer für den Naßspinnprozeß geeigneten dynamischen Viskosität von z. B. ca. 15 bis 25 Pa·s, gemessen bei 70°C bzw. einer für den Trockenspinnprozeß besonders geeigneten Viskosität von 10 bis 350 Pa·s, gemessen bei 50°C, bereitzustellen. Durch die im Vergleich zu bekannten Naßspinnelastanlösungen von 20 bis 25 Gew.-% deutlich erhöhte (Konzentration der Elastomerlösung bei gleicher dynamischer Viskosität soll ein deutlich höherer Durchsatz an Polymermaterial pro Zeiteinheit und somit eine deutliche Leistungssteigerung des Naßspinnprozesses wie letztlich auch des Trockenspinnprozesses erzielt werden.

Es wurde überraschenderweise gefunden, daß man Elastanlösungen hinsichtlich ihrer Viskosität modifizieren kann insbesondere auch für einen Elastannaßspinnprozeß geeignete Spinnlösungskonzentrationen von 30 Gew.-% Elastan und mehr bei einer für den Naßspinnprozeß üblichen Spinnviskosität erreichen kann, wenn man hochkonzentrierte Elastanlösungen mit einem Gehalt von wenigstens 30 Gew.-% Elastan, bezogen auf die Spinnlösung, mit einem sekundären, aliphatischen Amin, insbesondere einem Amin aus C₁-C₄-Aliphaten wie z. B. Diethylamin (DEA) versetzt und eine bestimmte Zeit bei einer Temperatur von wenigstens 20°C reagieren läßt und anschließend auf eine Prozeßtemperatur von 20 bis 80°C bringt. Man kann je nach der Menge des zugegebenenamins, der Reaktionstemperatur und der Verweilzeit ausgehend von der Viskosität der eingesetzten Elastanlösung, praktisch eine beliebig niedrigere Spinnviskosität einstellen, so daß die aus dem Verfahren erhältliche Spinnlösung sowohl für den Trocken- als auch für den Naßspinnprozeß zur Herstellung von Elastanfäden geeignet ist. Bevorzugt kann die dynamische Viskosität der Elastanspinnlösung auf 10 bis 350 Pa·s (gemessen bei 50°C) für den Einsatz im Trockenspinnverfahren und auf 15 bis 25 Pa·s (gemessen bei 50°C) für den Einsatz im Naßspinnverfahren eingestellt werden.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Einstellung der Viskosität hochkonzentrierter Elastanlösungen für das Trocken- oder Naßspinnen von Elastanfasern aus Elastanlösungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man eine Elastanlösung aus Polyester- oder Polyetherurethan(harnstoffen) mit einem Polyurethangehalt von wenigstens 30 Gew.-% zur Erniedrigung ihrer Viskosität mit von 0,2 bis 1 Gew.-% eines sekundären aliphatischen Amins, bezogen auf 100 Gew.-% Polyurethangehalt, versetzt, bei einer Temperatur von wenigstens 20°C über einen Zeitraum von 1 bis 60 Minuten reagieren läßt und anschließend auf eine Prozeßtemperatur für den Spinnprozeß von 20 bis 80°C bringt.

Soweit nicht besonders erwähnt, beziehen sich alle Angaben zur Viskosität auf eine Messung bei einem Schergefälle von 7 s^{-1} , mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters.

Unter viskositätsstabilen Elastanlösungen werden hier solche Lösungen verstanden deren dynamische Viskosität sich über 2 Tage Standzeit um 10% oder weniger verändert.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Elastanspinnlösungen sind über einen Zeitraum von mindestens 3 bis 5 Tagen überraschenderweise viskositätsstabil. Selbst nach 7 Tagen wurde zum Teil kein Anstieg der Spinnlösungviskosität festgestellt (vgl. Fig. 1).

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Spinnlösungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung. Sie zeigen eine Variation der Viskosität nach 24 Stunden um höchstens $\pm 5\%$ und nach 48 Stunden um höchstens $\pm 10\%$.

Im allgemeinen reichen bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-% sekundäres Amin z. B. Diethylamin, bezogen auf den Polymerfeststoff, als Zusatz zu der Elastanlösung völlig aus, um für das Trocken- oder Naßspinnen geeignete

viskositätsstabile Elastanspinnlösungen im gewünschten Viskositätsbereich herzustellen.

In der Praxis hat sich für einen Naßspinnprozeß eine sekundäre Aminzugabe von 0,5 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf den Elastanfeststoffanteil, sowie eine Reaktionstemperatur von 120 bis 160°C sowie eine Reaktionszeit von 1 bis 20 Minuten als besonders geeignete Bedingung erwiesen, um z. B. für eine 30 Gew.-%ige Elastanausgangslösung die gewünschte Spinnviskosität von 15 bis 25 Pa·s (gemessen bei 70°C) einzustellen.

Die inhärente Viskosität (η_i) der Elastane, die eine Aussage über die Molekülmasse und die Polymerstruktur gibt, ändert sich nach einer Behandlung mit z. B. Diethylamin kaum. Ebenso werden sehr gute Fadendaten für die aus den Elastanlösungen gesponnenen Elastanfäden erreicht. Das heißt mit anderen Worten, es findet vermutlich nur ein Abbau von Vernetzungen zwischen den Polymerketten ohne wesentlichen Eingriff in die lineare Struktur der Polymeren statt. Aus der Literatur (vgl. K. Kamide und H. Hanakata, Polymer International 31 (1993), Seite 131 bis 143) ist bekannt, daß Urethangruppen in Elastanen mit Isocyanaten zu Allophanaten und Harnstoffgruppierungen mit Isocyanaten zu Biuretverbindungen vernetzen. Die Harnstoffe wiederum entstehen u. a. in Nebenreaktionen aus Isocyanaten und dem Spinnlösungsmittel Dimethylacetamid. H. Okuto (vgl. Makromolekulare Chemie 98 (1966), Seite 157) konnte durch NMR-Analysen zeigen, daß die Allophanat- und Biuret-Nebenreaktionen durch aliphatische, primäre Amine, wie z. B. n-Butylamin, schon bei Raumtemperatur vollkommen rückgängig gemacht werden können. Setzt man das primäre aliphatische Amin n-Butylamin anstelle des sekundären aliphatischen Amins Diethylamin ein, um die gewünschte Spinnviskosität zu erreichen, beobachtet man einen sehr starken Abbau der inhärenten Viskosität von ca. 1,24 auf 0,71, d. h. es findet ein starker Eingriff in die Polymerstruktur der Elastanfäden statt, weshalb primäre Amine im erfindungsgemäßen Verfahren nicht geeignet sind. Zu ähnlichen Befunden gelangt man, wenn man anstelle von sekundären, aliphatischen Aminen z. B. den Kettenverlängerer Ethylendiamin verwendet.

Neben dem bevorzugten Diethylamin, das bei der üblichen Kettenverlängerung als Kettenabbrecher eingesetzt werden kann, kommen praktisch alle sekundären, aliphatischen Monoamine zur Herstellung hochkonzentrierter, viskositätsstabiler Elastanspinnlösungen mit für den jeweiligen Spinnprozeß geeigneter Spinnviskosität in Frage.

Setzt man beispielsweise Dibutylamin (DBA) anstelle von Diethylamin (DEA) unter ansonsten gleichen Bedingungen bezüglich Menge, Temperatur und Verweilzeit in Elastanspinnlösungen ein, so erhält man etwa eine doppelt so hohe Spinnviskosität wie im Fall von DEA. Der schwächere Viskositätsabbau ist vermutlich auf sterische Hinderung durch längere Butylseitenketten zurückzuführen.

Während mit primären, aliphatischen Aminen, wie oben dargelegt, ein sehr starker Viskositätsabbau mit Eingriff in die Polymerstruktur stattfindet, reagieren aliphatische, sekundäre Monoamine überraschenderweise nur viskositätsabsenkend, wobei die erreichte Viskosität nach Abkühlung auf eine Prozeßtemperatur von 20 bis 80°C im Gegensatz zur Lehre der US-Patentschrift 5 288 779 (vgl. Spalte 5, Zeilen 22 bis 23 und Zeilen 27 bis 28) über eine Standzeit von mehr als 7 Tagen fast vollkommen stabil ist.

Die Zugabe von sekundären Monoaminen, vorzugsweise von DEA zu einer fertigen, filtrierten im Prinzip bekannten 30 Gew.-%igen Elastanspinnlösung mit einer chemischen Zusammensetzung wie sie z. B. in der Offenlegungsschrift DE 42 22 772 beschrieben ist, erfolgt vorteilhafterweise im Seitenstrom aus einem DEA-haltigen Stammansatz über eine Zahnrادpumpe. Die Dosierung des Stammansatzes wird so gewählt, daß die gewünschte Menge, beispielsweise 0,8 Gew.-% DEA, bezogen auf den Elastanfeststoff, zugeführt wird. Der Stammansatz enthält bevorzugt einen Gehalt von bis zu 80 Gew.-% sekundären Amins bezogen auf 100 Gew.-% Elastanfeststoff. Anschließend wird die Spinnlösung z. B. in einem Mischer, der mit statischen Mischelementen ausgelegt ist, zur Reaktion erhitzt, um die Mischung zur Reaktion zu bringen und die notwendige niedrigere Naßspinnviskosität zu erhalten. Die Spinnlösung wird abgekühlt, z. B. auf 70°C, und direkt den Spinn Düsen im Fällbad zugeführt. Der genannte aminhaltige Stammansatz wird vorzugsweise so hergestellt, daß man die konzentrierte Elastanlösung beispielsweise eine 30 gew.-%ige Elastanlösung mit sekundärem Amin, im Verhältnis von 1 zu 0,2 bis 1 zu 0,8 versetzt und in einem Rührkessel über einen Zeitraum von z. B. 30 Minuten bei leicht erhöhter Temperatur z. B. 40°C intensiv verrührt. Der fertige Stammansatz, der bis zu 80 Gew.-% sekundäres Amin, bezogen auf Elastanfeststoff, enthalten kann, wird dann über eine feine Zahnrادpumpe, wie angegeben, direkt der Spinnlösung vor dem Mischer/Wärmetauscher zugeführt.

Im Falle eines Elastantrockenspinnprozesses mit hoher Ausgangsviskosität von z. B. 250 Pa·s (gemessen bei 50°C) kann die Zugabe des beschriebenen aminhaltigen Stammansatzes unmittelbar hinter einer wie in der DE-OS 42 22 772 beschriebenen mehrstufigen Düsenreaktorvorrichtung zur Spinnlösung erfolgen. Anschließend wird die Spinnlösung in einem Mischer zur Reaktion gebracht, beispielsweise 3 Minuten auf 120°C erhitzt, um die notwendige niedrigere Trockenspinnviskosität zu erhalten. Die Spinnlösung wird dann wieder abgekühlt, z. B. auf 40°C, und direkt den Spinn Düsen in den Trockenspinnschächten zugeführt. Die Viskosität einer Spinnlösung, die für den Trockenspinnprozeß besonders geeignet ist, beträgt typischerweise etwa 100 Pa·s, gemessen bei 40°C.

Im Falle eines Elastantrockenspinnprozesses mit niedriger Ausgangsviskosität von z. B. unter 100 Pa·s (gemessen bei 40°C) kann die Zugabe des beschriebenen aminhaltigen Stammansatzes in gleicher Weise z. B. unmittelbar hinter einer mehrstufigen Düsenreaktorvorrichtung, wie oben genannt, zur Spinnlösung erfolgen, ohne daß eine weitere Erhitzung in einem Mischer stattfindet. Die Spinnlösung wird dann auf ca. 40°C gehalten und direkt den Spinn Düsen in den Trockenspinnschächten zugeführt. Die Viskosität der Spinnlösung, die für den Trockenspinnprozeß besonders geeignet ist, betrug 85 Pa·s, gemessen bei 40°C.

Ein wesentlicher Vorteil der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielt wird, ist der, daß eine Leistungssteigerung auf Grund z. B. eines stark erhöhten Mengendurchsatzes an Elastanfeststoff beim Spinnen erreicht werden kann ohne jedoch die Fadeneigenschaften des erhaltenen Elastanfaden zu verschlechtern.

Die für das Verfahren grundsätzlich geeigneten Elastanlösungen können Polyurethane oder Polyurethanharnstoffe mit sowohl Polyester- als auch Polyether-Weichsegmenten enthalten. Ebenso können die bekannten

üblichen Additive zur Verbesserung der Licht-, Chlorstabilität, Anfärbbarkeit usw. in der Spinnlösung eingesetzt werden. Unter Elastanfäden, die aus der erfindungsgemäß hergestellten Spinnlösung erhalten werden können, werden hier Filament verstanden, die zumindestens zu 85 Gew.-% aus segmentierten Polyurethan(harnstoff)en bestehen.

5 Meßmethoden:

Die in den folgenden Beispielen erwähnten Meßgrößen wurden wie folgt bestimmt:

Die inhärente Viskosität (η_i) der Elastomeren wurde in verdünnter Lösung von 0,5 g/100 ml Dimethylacetamid (DMAC) bei 30°C durch Bestimmung der relativen Viskosität η_r gegenüber dem reinen Lösungsmittel bestimmt und nach den Formeln:

$$\eta_R = \frac{t_1}{t_0} \quad \text{und} \quad \eta_i = \frac{\ln \eta_r}{C}$$

umgerechnet.

In den Formeln bedeuten:

t_1 = Durchlaufzeit in Sekunden der Polymerlösung

20 t_0 = Durchlaufzeit in Sekunden des reinen Lösungsmittels

c = Konzentration der Spinnlösung.

Die Feinheitsfestigkeit (in cN/dtex) und die Höchstzugkraftdehnung (in %), im folgenden kurz als Dehnung bezeichnet, wurden in Anlehnung an die Norm DIN 53 815 bestimmt.

25 Die folgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung. Teile und Prozentangaben beziehen sich, falls nicht anders vermerkt, auf das Gewicht.

Beispiel 1

Eine 30 gew.-%ige Elastanlösung, die nach Beispiel 4 aus der DE 42 22 772 hergestellt wurde, eine Spinnviskosität von 123 Pa·s, gemessen bei 50°C, und eine inhärente Viskosität von 1,24 dl/g aufwies, wurde im Seitenstrom mit einem diethylaminhaltigen Stammansatz über eine Zahnrادpumpe versetzt und anschließend über einen beheizten statischen Mischer, der mit Mischelementen ausgelegt ist, auf 130°C erhitzt. Die Verweilzeit im Mischer betrug ca. 11 Minuten. Im Seitenstrom wurde soviel DEA-haltiger Stammansatz zudosiert, daß die Spinnlösung vor dem Mischer einen DEA-Gehalt von 0,8 Gew.-%, bezogen auf den Elastanfeststoff, hatte. Der Stammansatz wurde aus 2 kg 30 gew.-%iger Elastanspinnlösung, wie oben beschrieben, durch Zugabe von 480 g Diethylamin (DEA) unter 30 Minuten Rühren bei 40°C in einem separaten Kessel hergestellt. Die Spinnlösung wurde anschließend auf 70°C abgekühlt und direkt einer 22-Lochdüse in einem DMAC-haltigen Fällbad zugeführt. Die Spinnviskosität vor der Düse lag bei 21 Pa·s, gemessen bei 70°C. Die inhärente Viskosität betrug 1,22 dl/g. Die Filamente wurden mit 80 m/min abgezogen, koalesziert, gewaschen, fixiert, präpariert und auf einen Wickler aufgespult. Der erhaltene Faden vom Titer 151 dtex hatte eine Fadenfestigkeit von 0,93 cN/dtex und eine Dehnung von 652%.

Beispiel 2

45 Eine 35%ige Elastanlösung, die nach Beispiel 5 der DE 42 22 772 hergestellt wurde und eine Spinnviskosität von 159 Pa·s, gemessen bei 50°C und eine inhärente Viskosität von 1,03 dl/g aufwies, wurde, wie in Beispiel 1 beschrieben, mit einem DEA-haltigen Stammansatz versetzt und ca. 1 Minute bei 160°C in einem statischen Mischer erhitzt. Die Spinnlösung wurde anschließend auf 70°C abgekühlt und, wie in Beispiel 1 beschrieben, aus einer 22-Lochdüse naß versponnen. Die Spinnviskosität vor der Düse lag bei 25 Pa·s, gemessen bei 70°C. Die inhärente Viskosität betrug 0,96 dl/g. Die Filamente wurden wie in Beispiel 1 vermerkt, gesponnen, abgezogen, koalesziert und nachbehandelt. Der erhaltene Faden vom Titer 155 dtex hatte eine Fadenfestigkeit von 0,91 cN/dtex und eine Dehnung von 618%.

In der nachfolgenden Tabelle 1 wird die Viskosität der Spinnlösung, gemessen in Pa·s bei 70°C für eine 30%ige Elastanspinnlösung wie nach Beispiel 1 wiedergegeben, die mit zwei verschiedenen Diethylaminmengen bei verschiedenen Temperaturen und verschieden langer Einwirkzeit behandelt worden sind. Die Spinnlösung wurde jeweils nach der Behandlung auf 70°C abgekühlt und gemessen. Ohne DEA-Zugabe hatte die Spinnlösung nach 21,7 Minuten Reaktionszeit bei 120°C eine Spinnviskosität von 341 Pa·s, gemessen bei 70°C und nach der gleichen Reaktionszeit (21,7 Minuten) bei 130°C eine Spinnviskosität von 360 Pa·s bei 70°C.

Tabelle 1 - Viskositäten von Elastan-Spinnlösungen (Pa.s/70°C)

| DEA-Zugabe | 0,5 | | | | | | | | | | | | 0,8 |
|-----------------------|-----------------------|-----|-----|-----|------|------|-----------------------|-----|-----|-----|------|------|-----|
| Behandlungstemp. (°C) | Behandlungszeit (min) | | | | | | Behandlungszeit (min) | | | | | | |
| | 0,9 | 2,7 | 3,6 | 7,7 | 10,8 | 21,7 | 0,9 | 2,7 | 3,6 | 7,7 | 10,8 | 21,7 | |
| 120 | 50 | 48 | 42 | 35 | 30 | 26 | 53 | 48 | 41 | 35 | 29 | 25 | |
| 130 | 45 | 42 | 35 | 28 | 23 | 20 | 46 | 39 | 32 | 25 | 21 | 17 | |
| 140 | 39 | 36 | 30 | 23 | 19 | 16 | 40 | 31 | 22 | 17 | 15 | 13 | |
| 150 | 33 | 31 | 25 | 19 | 15 | 12 | 34 | 24 | 16 | 11 | 9 | 8 | |
| 160 | 28 | 25 | 19 | 14 | 11 | 8 | 26 | 18 | 12 | 7 | 5 | 4 | |

Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, wird die für einen Naßspinnprozeß besonders geeignete Spinnviskosität von 15 bis 25 Pa·s (gemessen bei 70°C) bei einer Temperatur von 120 bis 160°C und einer Reaktionszeit von 1 bis ca. 22 Minuten erzielt. Je höher die Reaktionstemperatur ist, um so kürzer ist erwartungsgemäß die Behandlungszeit. Die für einen Trockenspinnprozeß geeignete Spinnviskosität von z. B. 45 bis 53 Pa·s (gemessen bei 70°C) wird durch eine Temperaturbehandlung von 120 bis 130°C und ca. 1 Minute Verweilzeit erreicht, bei gleichzeitiger Viskositätsstabilität ($\pm 10\%$) und einer Lagerzeit der Elastanlösung von mehreren Tagen bei

50°C.

In der Fig. 1 ist der Viskositätsverlauf einer 30%igen Elastanspinnlösung, erhalten nach Beispiel 1, über 172 Stunden festgehalten. Die Elastanspinnlösung wurde mit 0,8 Gew.-% Diethylamin, bezogen auf den Elastanfeststoff, versetzt und im Falle der Eignung für einen Naßspinnprozeß ca. 10 Minuten lang bei 130°C behandelt und auf 50°C abgekühlt (siehe Kurve A). Im Falle der Eignung für einen Trockenspinnprozeß (siehe Kurve B) wurde die Elastanspinnlösung ca. 1 Minute auf 120°C erhitzt und dann auf 50°C abgekühlt. Die Viskosität wurde in Pa·s bei 50°C gemessen. Wie man den beiden Kurven A und B der Abb. 1 entnehmen kann, wird über einen Zeitraum von mehr als 7 Tagen eine sehr hohe Viskositätsstabilität erreicht. So verändert sich die Viskosität der Elastanspinnlösung, die für den Trockenspinnprozeß geeignet ist, innerhalb von 24 Stunden von 53 auf 52 Pa·s um weniger als 5% und die Viskosität der Elastanspinnlösung für den Naßspinnprozeß innerhalb von 24 Stunden von 26 auf 25 Pa·s ebenfalls um weniger als 5%. Nach 48 Stunden beträgt die Viskositätsänderung beider Spinnlösungen weniger als 10%.

In der Tabelle 2 ist die Viskosität, gemessen in Pa·s (bei 70°C), für eine 30%ige Elastanspinnlösung, erhalten entsprechend Beispiel 1, jedoch für verschiedene Zusätze von aliphatischen Aminen, wiedergegeben. Es wurden jeweils 0,5 Gew.-% sekundäres Amin, bezogen auf Elastanfeststoff, zur Spinnlösung zugesetzt. Die Behandlungsdauer betrug 30 Minuten und die Behandlungstemperatur lag bei 120°C. Ferner wurde die inhärente Viskosität, die ein Maß für die Veränderung der Polymerstruktur darstellt, bestimmt.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, wird die gewünschte Naßspinnviskosität zunächst nur mit Diethylamin erreicht. Bei Einsatz von Dibutylamin (DBA) sind höhere Mengen sowie eine höhere Reaktionstemperatur und Reaktionszeit notwendig. Vermutlich liegt in DBA eine sterische Hinderung durch die längeren Butylseitengruppen vor. Setzt man das primäre monomere n-Butylamin anstelle eines sekundären, aliphatischen Monoamins ein, so findet ein sehr starker Viskositätsabbau statt. Da gleichzeitig die inhärente Viskosität sehr stark abnimmt, erfolgt sichtlich ein Eingriff in die Polymerstruktur. Verspinn man eine derartig vorbehandelte Elastanlösung, so erhält man in der Tat Fäden mit niedrigeren Festigkeiten. So wurden für Elastanfäden, hergestellt entsprechend Beispiel 1, unter Verwendung von n-Butylamin anstelle von DEA, bei einem Titer von 155 dtex nur noch eine Fadenfestigkeit von 0,55 cN/dtex erreicht. Die Dehnung lag bei lediglich 553%.

Tabelle 2

Viskositäten von Elastan-Spinnlösungen für verschiedene Aminzusätze
 Spinnlösungskonzentration = 30 %; Amin-Zusatz = 0,5 Gew.-%, bezogen auf Elastan-Feststoff;
 Behandlung = 30 Minuten/120°C; Abkühlung auf 70°C

| Amin | Spinnviskosität Pa.s/70°C | inhärente Viskosität (dl/g) |
|-------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Diethylamin (DEA) | 21 | 1,22 |
| Dibutylamin (DBA) | 39 | 1,23 |
| n-Butylamin (nBA) | 5 | 0,71 |
| ohne | 344 | 1,26 |

Patentansprüche

- Verfahren zur Einstellung der Viskosität hochkonzentrierter Elastanlösungen für das Trocken- oder Naßspinnen von Elastanfasern aus Elastanlösungen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Elastanlösung aus Polyester- oder Polyetherurethan(harnstoff)en mit einem Polyurethangehalt von wenigstens 30

Gew.-% zur Erniedrigung ihrer Viskosität mit von 0,2 bis 1 Gew.-% eines sekundären aliphatischen Amins, bezogen auf 100 Gew.-% Polyurethangehalt versetzt, bei einer Temperatur von wenigstens 20 °C über einen Zeitraum von 1 bis 60 Minuten reagieren läßt und anschließend auf eine Prozeßtemperatur für den Spinnprozeß von 20 bis 80 °C bringt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 0,5 bis 0,8 Gew.-% sekundäres, aliphatisches Amin auf 100 Gew.-% Polyurethan-(harnstoff) eingesetzt werden.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Dimethyl-, Diethyl-, Dipropyl- oder Dibutylamin als sekundäres Amin eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das sekundäre Amin Diethylamin ist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das sekundäre Amin bei einer Temperatur von 120 bis 160 °C über 1 bis 20 Minuten mit der Elastanlösung reagieren läßt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man den Zusatz des sekundären Amins in Form eines hochkonzentrierten Stammansatzes aus der Elastanlösung und dem Amin vorbereitet und in einem Seitenstrom über eine Pumpe vor einem Wärmetauscher zudosiert, der die Reaktionstemperatur einstellen soll, wobei der Stammansatz bis zu 80 Gew.-% sekundäres Amin, bezogen auf 100 Gew.-% Elastanfeststoff, enthält.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elastanlösung einen Elastangehalt von mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise 35 Gew.-% und mehr, aufweist.

8. Hochkonzentrierte viskositätsstabile Elastanspinnlösung, erhältlich aus dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Spinnviskosität der Spinnlösung im Verlauf von 24 Stunden um maximal 5% und im Verlauf von 48 Stunden um maximal $\pm 10\%$ verändert.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

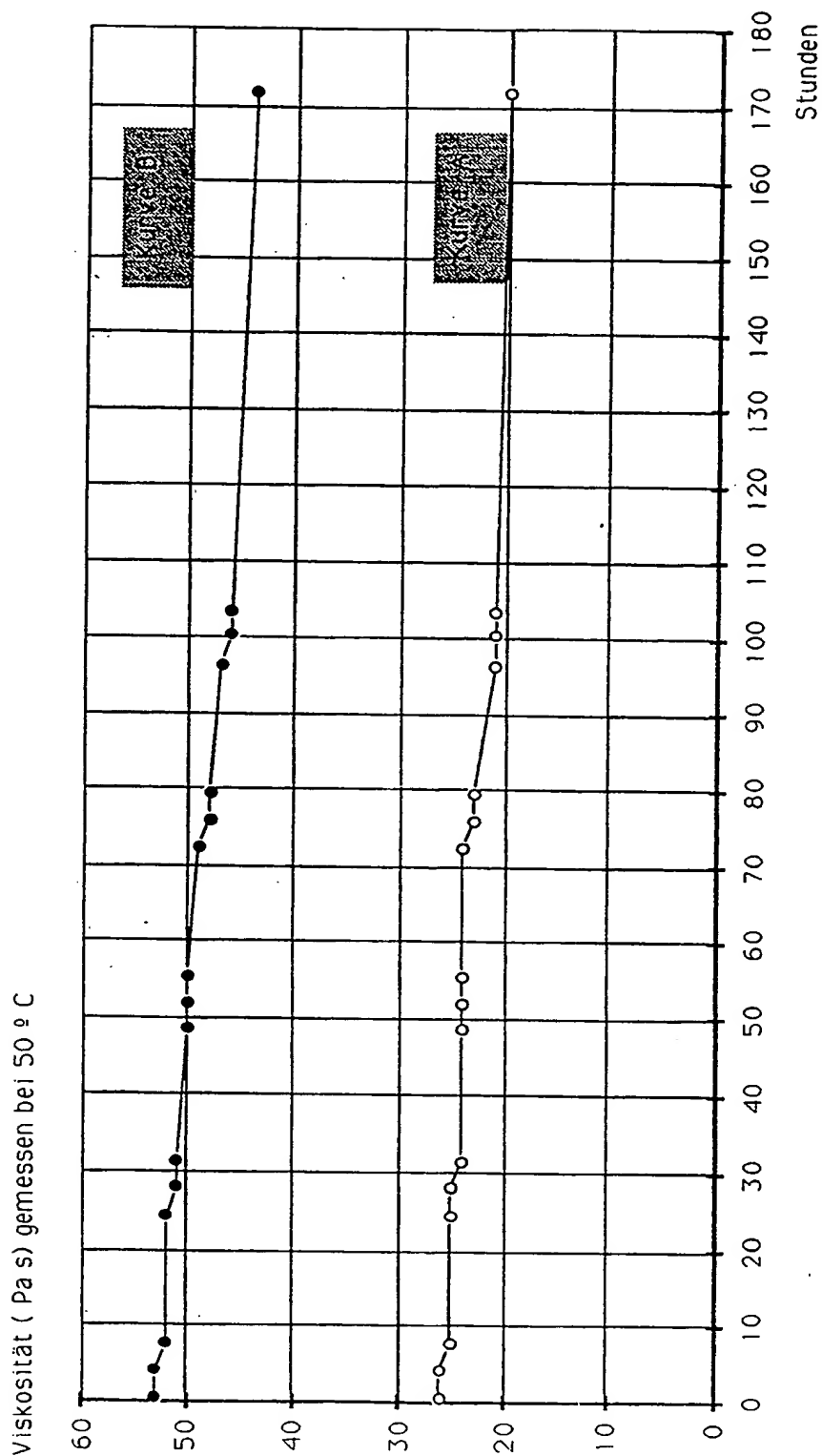


FIG. 1